

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-286770

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 C 8/24

識別記号

F I

C 2 3 C 8/24

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平10-105887

(22)出願日 平成10年(1998)4月1日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年2月15日  
社団法人粉体粉末冶金協会発行の「粉体および粉末冶金  
V o 1 . 4 5 N o . 2」に発表

(71)出願人 398025719

吉岡 隆

東京都世田谷区深沢7-14-3

(72)発明者 ▲高▼田 潤

岡山県岡山市清水一丁目14-10

(72)発明者 長江 正寛

岡山県岡山市吉備津1361-3 アメニティ  
ーライフA202

(72)発明者 平岡 裕

岡山県岡山市津島福居1-7-30-5

(72)発明者 桑原 秀行

京都府京都市左京区田中大堰町49 財団法人  
応用科学研究所内

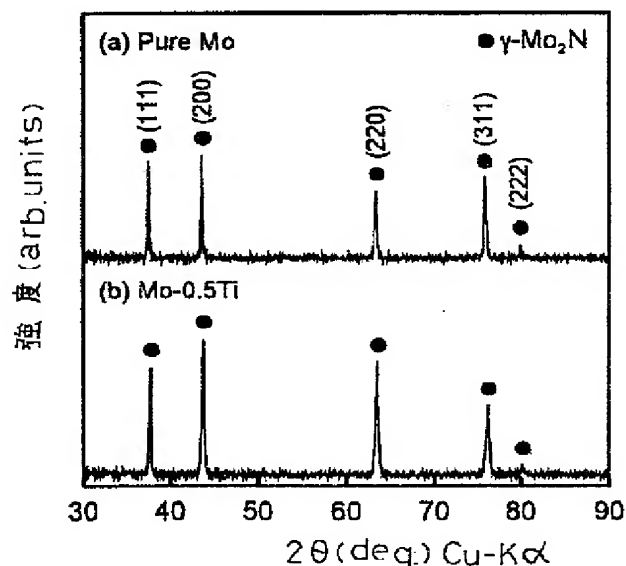
(74)代理人 弁理士 鈴木 正次 (外1名)

(54)【発明の名称】 高耐食性Mo系複合材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 この発明は、Mo及びMo系合金を窒化処理することにより、Taと同等以上の耐食性能を付与すると共に、Taに優れる機械的強度及び硬さを得ることを目的としたものである。

【解決手段】 Mo合金の表面に厚さ0.5 $\mu$ m～10 $\mu$ mのMo<sub>2</sub>N層を設けたことを特徴とする高耐食性Mo系複合材料。Mo系合金をN<sub>2</sub>ガス又はNH<sub>3</sub>ガスの存在下での700℃～1150℃の雰囲気内で0.2時間～100時間窒化処理することを特徴とした高耐食性Mo系複合材料の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mo合金の表面に厚さ0.5 $\mu$ m～10 $\mu$ mのMo<sub>2</sub>N層を設けたことを特徴とする高耐食性Mo系複合材料。

【請求項2】 Mo<sub>2</sub>N層は、 $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N層としたことを特徴とする請求項1記載の高耐食性Mo系複合材料。

【請求項3】 Mo系合金をN<sub>2</sub>ガス又はNH<sub>3</sub>ガスの存在下での700℃～1150℃の雰囲気内で0.2時間～100時間窒化処理することを特徴とした高耐食性Mo系複合材料の製造方法。

【請求項4】 Mo系合金をN<sub>2</sub>ガス又はNH<sub>3</sub>ガスの存在下で700℃～1150℃の雰囲気内で窒化処理し、厚さ0.5 $\mu$ m以上でクラックを生じない厚さのMo<sub>2</sub>N層を設けることを特徴とした高耐食性Mo系複合材料の製造方法。

【請求項5】 クラックを生じない厚さを10 $\mu$ m未満とすることを特徴とした請求項4記載の高耐食性Mo系複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明はMo合金の表面に、高強度で、Taと同等以上の高耐食性を有するMo<sub>2</sub>N層を設けることを特徴とした高耐食性Mo系複合材料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来苛酷な条件下の高耐食性材料としては、ステンレス容器にTaの内張りをした物が知られている。

【0003】この発明で取扱うMo金属には、窒化物として $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N（面心立方系、fcc）、 $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N（体心正方系、bccと考えられている）、 $\delta$ -MoN（六方晶hcpおよび非平衡相のBI型）の3つの相がある。然し乍ら、取扱い容易な純N<sub>2</sub>ガス中では、これらの窒化物は殆んど生成しないため、Mo窒化物に関する研究は数少ない。前記 $\beta$ 相は700℃以下の低温域でのみ安定した相であり、 $\gamma$ 相の2倍C軸長を有するbcc構造であるとされている。また $\gamma$ 相は、窒素量が少なく組成域でも700℃以上から急冷によって得ることができる。一方 $\delta$ -MoNは、MoO<sub>3</sub>やMoS<sub>2</sub>のNH<sub>3</sub>ガスによる窒化により合成されることが知られている。この $\delta$ -MoNの結晶構造は格子定数a=0.5725 $\mu$ m、c=0.5608 $\mu$ mの六方晶系（hcp）構造とされているが、詳細には判らない。この様にMo窒化物に関しては、その物性、結晶構造、生成温度域等の詳細は不明であり、処理物の高耐食性は全然知られていない。

## 【0004】

【発明により解決しようとする課題】現に使用されているTaは、耐食性については優れた性能があるが、機械

的強度が低く、摩耗や劣化が著しく、長期間の使用が困難（耐久性がない）であり、かつ比重が大きく、高価であるなどの問題点があった。

【0005】またMo系合金の表面窒化ができることは知られていたが、どのように優れているか、どのような特性があるか、どのように使用できるかということが一切知られていない問題点があった。

## 【0006】

【課題を解決する為の手段】然るにこの発明は、一定の条件のもとに、Mo系合金を窒化処理し、その表面に窒化Moの薄い層を設けることにより、耐食性に優れ、機械的強度が大きく、低廉かつ軽量の複合材料を得ることに成功したのである。

【0007】即ち材料の発明は、Mo合金の表面に厚さ0.5 $\mu$ m～10 $\mu$ mのMo<sub>2</sub>N層を設けたことを特徴とする高耐食性Mo系複合材料であり、Mo<sub>2</sub>N層は、 $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N層としたものである。

【0008】また方法の発明は、Mo系合金をN<sub>2</sub>ガス又はNH<sub>3</sub>ガスの存在下で700℃～1150℃の雰囲気内で0.2時間～100時間窒化処理することを特徴とする高耐食性Mo系複合材料の製造方法である。次に他の方法の発明は、Mo系合金をN<sub>2</sub>ガス又はNH<sub>3</sub>ガスの存在下で700℃～1150℃の雰囲気内で窒化処理し、厚さ0.5 $\mu$ m以上でクラックを生じない厚さのMo<sub>2</sub>N層を設けることを特徴とする高耐食性Mo系複合材料の製造方法であり、クラックを生じない厚さを10 $\mu$ m未満とするものである。

【0009】前記発明において、窒化処理温度が700℃未満又は1150℃を越えると、目的とする耐食性の優れたMo<sub>2</sub>N層ができない。またMo<sub>2</sub>N層の厚さが0.5 $\mu$ m未満の場合、又は10 $\mu$ mを越える場合にも、この発明の目的とする耐食性を得ることは困難である。また $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N層の場合は確実に優れた耐食性を示している。

【0010】前記において、雰囲気温度が1200℃を越えると、Mo<sub>2</sub>N層は形成されないが、これは分解する為と推定される。また雰囲気温度が700℃未満では、Mo<sub>2</sub>N層の成長が著しく遅くなるので、工業生産に不適當である。例えば700℃で窒化処理し、必要な厚さ（1 $\mu$ m以上）を得るには100時間以上を要することが判明している。

【0011】この発明においては、処理温度が高いとMo<sub>2</sub>N層を所定の厚さまで成長させる時間が短くなり、温度が低いと長い時間がかかる。例えば、800℃、1時間で厚さ1 $\mu$ mのMo<sub>2</sub>N層を得ることができるが、1000℃、1時間で厚さ12 $\mu$ mのMo<sub>2</sub>N層となった。

【0012】従って窒化温度と時間のコントロールによりMo<sub>2</sub>N層の厚さをコントロールすることができる。

## 【0013】

【発明の実施の形態】この発明は、Mo系合金を窒化処理することにより、前記Mo系合金の表面に厚さ0.5 $\mu$ m～10 $\mu$ mのMo<sub>2</sub>N層を設けたMo系複合材料又はその製造方法である。

【0014】前記Mo<sub>2</sub>N層は $\beta$ -Mo<sub>2</sub>Nが好ましく、その厚さを0.5 $\mu$ m～10 $\mu$ mに成長させるには、700℃～1150℃の雰囲気内で0.2時間～100時間処理する。

【0015】(実験例1)高純度のMo粉末およびTiC粉末を原材料として圧粉体を作製し、これを1800℃の水素雰囲気中で焼結して焼結体を得た。この焼結体を熱間・温間圧延し、さらに冷間圧延を経て厚さ1mmの板材を得た。この板材より角棒状試料(2mm<sup>W</sup>×1mm<sup>B</sup>×25mm<sup>L</sup>)を切り出し、表面をエメリー紙により研磨後、電解研磨を行った。その後真空中(約1.3×10<sup>-4</sup>Pa)で1500℃、1時間の熱処理により再結晶化し、窒化用試料とした。窒化は1atmのNH<sub>3</sub>ガス気流中で4～16時間行った。

【0016】前記により得られた試料について、断面を機械研磨後、光学顕微鏡による組織観察およびビッカース硬さ試験機による硬さ試験(荷重25gf、保持期間15s)を行った。前記光学顕微鏡観察のためのエッチングは村上試薬(K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]:NaOH:H<sub>2</sub>O=1:1:10(重量比))を用いた。また、試料表面及び内部の窒化物層の同定のために、X線回折(XRD、Cu-K $\alpha$ 、Rigaku Geiger Flex)を行った。さらに、窒化物層の微細組織を透過型電子顕微鏡(TEM、Topcon EM-002B)観察および電子線回折(ED)によって検討した。前記電子顕微鏡用試料は機械的な研磨によって約150 $\mu$ m厚さの薄板とし、試料中央にディンプレーによってくぼみをつけた後、イオンミリング装置を用いて作製した。イオンミリングは、Ar<sup>+</sup>イオンを5～7kV、2mAで加速させ、約10°の入射角で行った。

【0017】前記処理で得た試料は、図1に示すように、何れの試料においても立方晶(fcc)の $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>Nの回折線のみが認められた。この結果は、窒化により試料表面に比較的厚い $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>Nが形成されることを示している。

【0018】またMo-Ti合金を(a)600℃～(f)1100℃で、16時間N<sub>2</sub>ガス窒化処理した試料表面におけるXRDパターンは図2のようになった。

【0019】次に図3(a)、(b)に1100℃で4時間および16時間窒化した純Mo試料の断面の光学顕微鏡写真を示す。何れの試料においても試料表面に平行な白色の層が均一に形成しており、窒化時間の延長に伴いこの表面層の厚さが増加しているのが分かる。前記図1(b)の結果を考慮すると、この表面層はMo窒化物層であると判断される。また、この表面層と内部のMoとの界面は非常に平滑である。従ってこの表面層の成長

に対する窒素の粒界拡散の寄与はほとんど無いと考えられる。以後この表面層を表面(Mo)窒化物層と呼ぶことにする。

【0020】一般に、このような化合物層が成長する場合、その律速式には律速機構の違いにより、二つの式が考えられる。即ち、反応律速支配の場合、化合物層の厚さ(E)が反応時間(t)に比例する。次の直線則式(1)が成立する。

【0021】

$$\text{【数1】} \quad E = K_p \cdot t \quad \cdots \cdots (1)$$

他方、拡散律速機構の場合には、Eがtの平方根に比例する次の放物線則式(2)が成立する。

【0022】

【数2】

$$E = K_p \cdot t^{1/2} \quad \cdots \cdots (2)$$

ここでK<sub>p</sub>は成長速度定数である。そこで、この発明の純MoおよびMo-0.5Ti合金の1100℃窒化による表面窒化物層の厚さEと、窒化時間tの平方根の関係を図4に示す。両者間には直線関係が成立し、放物線則が成立することがわかった。ここで純MoとMo-0.5Ti合金のK<sub>p</sub>の値はそれぞれ3.25×10<sup>-4</sup>mm<sup>2</sup>s<sup>-1/2</sup>、2.96×10<sup>-4</sup>mm<sup>2</sup>s<sup>-1/2</sup>であった。この結果は表面窒化物層の成長が見掛け上、Mo又は窒素の表面窒化物層中の拡散により律速されていることを示唆している。

【0023】表面窒化物層の成長が試料表面から外側に向って進行するのか、或いは内側に向って進行するのかを検討するために、窒化前後の厚さW<sub>b</sub>(ここでは1000 $\mu$ m厚さの試料を用いた)およびW<sub>a</sub>を測定し、その差 $\Delta W = W_a - W_b$ の窒化時間に伴う変化を検討した。その結果をMo-0.5Ti合金について図5に示す。1200℃以上で酸化した純Niの場合と同様に、表面窒化物層の成長がMoの試料表面への拡散による外向き成長で進行するのであれば、窒化後の試料厚さは生成した窒化物層の2倍の厚さ増加すると予想される。しかしながら、図5に示すように窒化の前後で試料の厚さはほとんど変化していないことを示しているし、純Moの場合も同様な結果が得られた。従って、この発明の表面窒化物層の成長は内部への内向き成長であると判断される。前記の通り、純MoおよびMo-0.5Ti合金のNH<sub>3</sub>窒化による表面窒化物層の成長は試料内部への窒素の拡散が律速であると結論される。この結果は、Mo系材料ではMoイオンの試料表面への拡散によるポイドを形成することなく窒化が可能であることがわかる。

【0024】次に図6に16時間窒化した純MoとMo-0.5Ti合金の試料の断面の硬さ分布を示す。試料

最表面付近のHvは約1800であり、窒化前の純MoおよびMo-0.5Ti合金の硬さ(Hv~200)に比較して著しく高くなっていることがわかる。また、表面窒化物層の硬さは、窒化層内部に向うに従い低下する傾向を示した。この硬さの低下は、表面窒化物層内での相変化が原因であると推測した。そこで16時間窒化した試料について、窒化物が試料表面から内部に向ってどのように相変化しているかを検討した。具体的には、試料表面から内部に向って所定の厚さだけ平行に注意深く研磨し削除した後、X線回折を行う操作を繰り返し行った。その結果を純Moについて図7に示す。深さd=0(a)~25(b)μmの試料表面近傍では立方晶(fcc構造)のγ-Mo<sub>2</sub>N(γ相)であるのに対し、それより内部(d=35(c)~70(e)μm)では正方晶のβ-Mo<sub>2</sub>N(β相)が生成していることがわかる。さらに内部のd=80μm(f)は未窒化層であってMoの回折ピークのみが観察された。これらMo窒化物の相変化が表面窒化物層内での硬さの違いをもたらすと考えられる。Mo-0.5Ti合金の表面窒化物層についても純Moの表面窒化物層と同様であった。

【0025】そこで以下純Moについて述べる。図8にX線回折の結果から求めた表面Mo窒化物の格子定数の深さに伴う変化を示す。図8より興味ある二つの結果が得られた。第一は、表面窒化物層内の深さ約28μmで格子定数は不連続に変化する。この結果より、表面側のγ-Mo<sub>2</sub>Nと内部側のβ-Mo<sub>2</sub>Nが共存する領域はほとんどないか、あるとしても極めて狭いと推測できる。第二に、表面付近のγ相(d<30μm)および窒化物層内部のβ相(d>30μm)の格子定数は共に試料深さに依存して変化しており、試料内部へ向うほどγ相のa軸長、β相のc軸長が明らかに短くなっていることが分かる。ところで窒素量の異なる(28.4at%~34.6%)γ-Mo<sub>2</sub>Nおよびβ-Mo<sub>2</sub>Nについて格子定数をX線回折により求めた結果、これら窒化物の格子定数(γ相のa軸、β相のc軸)は窒素量の低下に伴い直線的に短くなることがわかる。従って、この発明における表面窒化物層内でのMo窒化物の相変化は、γ-Mo<sub>2</sub>Nおよびβ-Mo<sub>2</sub>N相中の窒素の濃度変化(勾配)に起因すると考えられる。

【0026】図9によれば、表面窒化物層内のMo窒化物がγ相からβ相に変化すると、構造が立方晶から正方晶に変化しc/aの値は1からずれることになる。しかし、図9の結果からβ相の軸比は0.966~0.953の範囲内で変化しており、ほぼ1に近い値とみなすことができる。即ち、β相は立方晶に近い正方晶であると言える。更にβ相のc/aについて結晶構造中のMo原子の格子に注目して検討する。図10(a)、(b)にγ-Mo<sub>2</sub>Nおよびβ-Mo<sub>2</sub>Nの結晶構造の模式図を示す。β相の構造は最も信頼しうるエバンスアンドジャック(Evans and Jack)のデータを用い

た。γ相の構造は、Mo原子が構成するfcc格子の格子位置(8面体隙間)に窒素原子が侵入した構造と見なすことができる。一方、β相の構造はγ相に類似した構造であるが、結晶の単位格子を考えるとβ相はa、b軸に比べc軸がわずかに(0.018nm)短いfccであると考えることができる。また、図9よりβ相の軸比はほぼ1である。従って、この発明では以後β相は近似的にfcc構造であるとする。

【0027】前記β相では図11に示すようにγ-Feの急冷組織と同様なマルテンサイトの組織が多数観察され、幅約0.2μmの互いに平行なバンド内に無数の縞の存在が認められる。この領域で表面Mo窒化物層と母相Moとの熱膨張率の違いや格子のミスフィット等による応力の緩和が起っていると考えられる。このβ相について電子線回折を行った結果の一部を透過電子顕微鏡写真と共に、図12(a)、(b)に示す。ここで電子線の入射方向はいずれも[100]である。前記図12の(a)、(b)はそれぞれ互いに隣り合うバンド領域(図中a、b)からの回折パターンである。両者の回折パターンを比較すると、隣り合ったバンド同士は基本的に同一の結晶方位を持つことが分かる。また、バンドbからの回折パターン(b)中にバンド内の縞に垂直な方向に板状物質の存在を示唆するストリークが認められる。この結果より、バンド内の縞は試料[100]に垂直な面欠陥のトレースであると考えられる。この縞について種々の方位の電子線回折像からステレオ投影図を用いてトレース解析を行った。図13(a)、(b)はその結果の一部であり、(a)は[100]入射、(b)は[211]入射の場合の解析図である。その結果、縞の方向は、[100]入射の場合は[011](図13中に矢印で示した)、また前記[211]入射の場合は[1-31]であることが分かった。したがって、縞の面指数はそれぞれ[011]晶帯、[1-31]晶帯に含まれ、縞の面指数は図13に示した[011]晶帯の大円、[1-31]晶帯の大円上に存在する。図14より両者に共通する面指数は{011}であることが分かる。即ち、図12の(a)の場合は(0-11)面、(b)の場合は(-101)面である。以上の検討より、β相中のバンド内に無数に存在する縞は{100}面に垂直な{011}面上の面欠陥であると考えられる。

【0028】次に、このβ相の{011}面上の面欠陥について論ずる。無機固体材料の代表的な面欠陥としては積層欠陥と双晶の2種類が考えられる。β相の構造は図9(b)に示したように基本的にはfcc構造である。この構造に対して{011}面上の面欠陥を考える必要がある。{011}面の積層の仕方は面内の原子配列を考えると、図14に示すように2種類の格子面が相互に積み重なったABABAB……の形式である。この構造での積層欠陥は、AAまたはBBの積層を生じる。

この積層構造は非常に大きな歪エネルギーを生じるので、 $\{011\}$ 面の積層欠陥の可能性は非常に低いと言える。

【0029】次に、 $\beta$ 相中の面欠陥が $\{011\}$ 面を双晶面とする双晶である可能性を検討する。 $\beta$ 相の構造が $\gamma$ 相と同じ完全な立方晶のfccならば、その様な双晶は存在しない。なぜならば、 $\{011\}$ 面に直交するどのような格子面を考えても、最初から $\{011\}$ 面に関してその両側の格子が互いに鏡映対称関係にあるからである。然し乍ら、実際には $\beta$ 相はc軸がほんのわずかに短い正方晶である( $c/a=0.966\sim0.953$ )、 $\beta$ 相の $(011)$ 面の原子配列を模式的に表わすと図15(a)のようになる。この原子配列において、図15(b)に示すように $(011)$ 面上 $[0-11]$ 方向へ原子がほんの僅かに変位すると、 $(011)$ 面に関して鏡映対称な $(011)[0-11]$ 型の双晶(せん断歪量 $s=0.087$ )を考えることができる。この双晶によるせん断歪量 $s$ は、双晶面が $(011)$ 面、せん断によって回転する面が $(0-11)$ 面であることから、 $2\phi=87.5^\circ$ となり、式(2.3)より $s=0.087$ と評価できる。この値は前述の $\{111\}<112>$ 型双晶での $s=0.077$ と比較して著しく小さい。この結果は $(011)[0-11]$ 型の双晶が生じ易いことを示唆している。また、この型の双晶は、純金属中唯一のfcc金属であるInで実際に観測されている。以上の検討から、この発明の $\beta$ 相において、 $(011)[0-11]$ 型の双晶が発生したと考えられる。そこでこの様な原子配列をTEMによって直接観察することを試みた。図16に倍率55万倍で撮影した $\beta$ 相の高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)像を示す。試料面は図15(a)、(b)と同じ $(011)$ 面である。図から、 $\beta$ 相の $(020)$ 面および $(002)$ 面の格子縞がかなり歪んでいることが分かる。然し乍ら、図15(b)に示すような原子配列は認められなかった。これは、高分解能像を観察する際に電子線を収束すると、電子線照射によるダメージで $\beta$ 相の組織が容易に崩れることに起因することが後で分かった。そこで倍率を8万3千倍まで下げ、電子線照射によるダメージを極力少なくした条件での撮影を試みた。図17にその結果を示す。試料面は図15と同じ $(100)$ 面である。 $[0-11]$ 方向に伸びた幅約10nmの縞の中に互いにほぼ直\*

\*交関係にある $(002)$ 面の格子縞の存在が認められた。図18は図17の写真を引き伸ばした像の逆フーリエ変換像である。比較のため図15(b)の $(011)$ 双晶の模式図もあわせて示す。逆フーリエ変換像に現れている互いにほぼ直交関係にある $(002)$ 面の格子縞のなす角度は約 $87.5^\circ$ であり、この角度は下に示す $(011)$ 双晶の模式図における $(002)$ 面のなす角度 $87.7^\circ$ (計算値)にほぼ一致していることが分かる。以上の結果から、図17に見られる無数の縞は $\{011\}$ 面を双晶面とする $\{011\}<011>$ 型の双晶であると判断された。以上の結果より、純金属中ではInでしか見られない極めて珍しい型の $\{011\}<011>$ 型双晶が $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ 窒化物においても発生することが明らかとなった。

【0030】(実験例2)この発明の製品の耐食性について説明する。試料は粉末冶金法で作製した純Moである。厚さ1mmおよび1.5mmの板材から10mm角の正形状、あるいは幅2mm、長さ20mmの短冊状の試料を切り出し、表面の酸化皮膜をエメリー紙によって研磨・除去した後、電解研磨を行った。短冊状の試料についてはその後真空中(約 $1.3\times10^{-4}\text{Pa}$ )で $1500^\circ\text{C}$ 、1時間の熱処理により再結晶化した。窒化は $\text{NH}_3$ ガス気流中で $950^\circ\text{C}$ 、0.5~9時間行い、窒化後に炉心管の温室部まで試料を移動させることによって試料を冷却した。

【0031】腐食試験は図19に示すような腐食試験器具を用い、40~75wt%沸騰硫酸中、または5~70wt%の硝酸中(常温)で3分~8日間行った。沸騰硫酸中での腐食試験には10mm角の正形状試料を、硝酸中での腐食試験には再結晶処理を施した短冊状試料を用いた。

【0032】得られた試料について、腐食前後の表面状態及び断面の腐食状態を、走査型電子顕微鏡(SEM、JEOL JSM6300)および光学顕微鏡を用い観察した。また、腐食前後の試料表面相の同定のためX線回折(XRD、Cu-K $\alpha$ 、Rigaku Geiger Flex)を行った。侵食度(腐食速度)は腐食前後の重量変化から次式を(3)を用い算出した。

【0033】

【数3】

$$\text{侵蝕度 (mm/year)} = \frac{(W_1 - W_2)}{d \times s} \times \frac{365 \times 24}{H} \times 10 \dots (3)$$

但し  $W_1$  : 腐食前重量(g)  $W_2$  : 腐食前重量

(g)  $H$  : 腐食時間

$d$  : 密度( $\text{g/cm}^3$ )  $s$  : 表面積( $\text{cm}^2$ )

である。耐食判定基準は、表1に示す現在一般的に使用されている金属材料の耐食判定基準を用いた。

\*【0034】

【表1】

9  
表1

腐食速度	評 価
<0.05	完全耐食性
0.05~1.0	耐食性あり
1.0>	耐食性なし

但しこの基準はあくまでも工業製品の生産装置を構成するうえで機械的に耐えることができるかどうかに着目した基準である。

【0035】従って、その他の要因（例えば、溶出金属による医薬品の汚染、使用予定期間が短い場合など）がより重要になる場合にはそれぞれのケースに応じて異なる基準を用いる必要がある。また、硫酸の濃度と沸点の関係は表2に示す通りである。

【0036】

【表2】

表2

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度(wt%)	加熱温度(沸点)(℃)
30	107.9
40	113.9
50	124.4
60	141.8
70	169.2
75	187.8
80	210.2
85	237.1
90	268.9
98.3	336.5
100	296.2

\*  
表3

		サンプル1	サンプル2
厚さ(mm)	処理前	1.417	1.423
	処理後	1.417	1.423

図22の腐食速度で8日の試験を行うと、硫酸濃度75%の場合、試料厚さは計算上表裏合計で約18μm減少する。然し乍ら、表3より75%硫酸中8日間の試験後においても、試料の厚さはほとんど減少していないことがわかる。つまり、75%硫酸中でもM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>窒化物層の腐食はほとんど進行しないことがわかった。

【0041】図23(a)、(b)に950℃、9時間窒化した試料の腐食前の試料表面の光学顕微鏡写真を示す、(a)は10mm角の試料であり、(b)は窒化前に再結晶処理を行った短冊状試料である。これより

(a)、(b)共に窒化後の試料表面には試料冷却中に※50

\*図20に沸騰硫酸中での各種金属の腐食速度を示す。純M<sub>2</sub>Oは60%以下の比較的濃度の低い沸騰硫酸中では優れた耐食性を示す。しかし、濃度が60%を越え、硫酸の酸化性が増すに従い急速に耐食性を失うことがわかる。

【0037】図21(a)、(b)、(c)に950℃、9時間窒化した試料の各種沸騰硫酸中における腐食試験前後の表面のSEM写真を示す。試験期間は8日間である。図21より、40%(a)、60%(b)、75%(c)のいずれの濃度においても、腐食前後で試料表面の状態に変化が認められず、沸騰硫酸によってほとんど腐食されていないことがわかる。この結果は、NH<sub>3</sub>ガス窒化によって形成したM<sub>2</sub>O窒化物層(M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N)が低濃度域はもちろん、純M<sub>2</sub>Oが耐食性を失う60%以上の濃度域の沸騰硫酸に対しても優れた耐食性を示すことを示唆している。

【0038】図22に950℃、9時間窒化した試料の沸騰硫酸中における腐食速度を示す。比較のため純M<sub>2</sub>Oの腐食速度を実線で示す。図22より、NH<sub>3</sub>ガス窒化によって形成したM<sub>2</sub>O窒化物層は硫酸濃度60%以下では完全耐食性を示すことがわかる。然し乍ら、硫酸濃度75%では試料表面の状態に全く変化が認められないにもかかわらず(図21(c))、純M<sub>2</sub>Oの約20分の1ではあるがかなりの速度(約0.4mm/y)で腐食が進行することが明らかとなった。

【0039】表3に950℃、9時間窒化した試料の腐食前後における試料の厚さを示す。

【0040】

【表3】

30

※生じる歪によって発生したと思われるクラックが存在することがわかる(図中矢印で示す)。図23(b)から明らかなように、これらのクラックはM<sub>2</sub>O窒化物の粒界に沿ってではなく、窒化物の粒内を突き抜けて伝播している。従って、腐食前後の試料厚さに変化が無いにもかかわらず腐食が進行するのは、クラックが窒化物層と母相M<sub>2</sub>Oとの界面まで達しており、クラックの先端で母相のM<sub>2</sub>Oが選択的に腐食されるためであると考えられる。

【0042】図24に腐食前(a)及び75%沸騰硫酸中で8日間腐食試験を行った試料(b)の断面の光学顕微鏡写真を示す。図中矢印で示す様にM<sub>2</sub>O窒化物層に発

生したクラックは窒化物層を完全に突き抜けており、その先端は母相のM<sub>o</sub>のみが選択的に腐食された様子が明瞭に観察される。また、図24(a)、(b)を比較すると、8日間の試験後も腐食の前後で窒化物層の厚さ(約30 $\mu$ m)やクラックの幅に変化が認められず、M<sub>o</sub>窒化物層はほとんど腐食されていないことがわかる(図24(b))において窒化物層表面が凸凹に見えるのは、研磨によって窒化物が欠け落ちたためである。

【0043】以上の結果により、NH<sub>3</sub>ガス窒化によって形成したM<sub>o</sub>窒化物層は沸騰硫酸に対して極めて良好な耐食性を示すが、試料冷却中に生じる歪によって発生すると考えられるクラックを通して母相と硫酸溶液が接触する結果、M<sub>o</sub>が耐食性を失う60%より高濃度域では、クラックの先端部でM<sub>o</sub>の選択的な腐食が進行することが明らかとなった。従って、M<sub>o</sub>窒化物層を耐食材料として使用するためには、クラックの発生を完全に抑えることが必要不可欠である。

【0044】一般に、結晶性物質が他の結晶の上に被膜として成長する場合の歪エネルギーは膜厚に比例して増加することが知られている。そこで、窒化時間を短くしM<sub>o</sub>窒化物層の厚さを薄くすれば歪エネルギーは低く抑えることができるので、冷却中のクラックの発生を制御できると考えた。図25に再結晶材を950℃で1時間(a)および0.5時間(b)窒化した試料の表面の光学顕微鏡写真を示す。図24により、9時間の窒化で生成する窒化物層の厚さは約30 $\mu$ mである。従って、NH<sub>3</sub>ガス窒化によるM<sub>o</sub>窒化物層の成長に関して(2)式の放物線則が成立すると考えると、950℃、1時間および0.5時間の窒化で生成する窒化物層の厚さはそれぞれ10 $\mu$ mおよび7 $\mu$ mと見積もられる。窒化時間が1時間(a)の場合依然として矢印で示す部分にクラックの発生が認められるのに対し、0.5時間(b)では同様なクラックの発生は認められない、従って、窒化時間の短縮によるM<sub>o</sub>窒化物層の薄層化はクラック発生

の制御に対して極めて効果的であることが明らかとなった。

【0045】図26に9時間窒化材(a)、1時間窒化材(b)および0.5時間窒化材(c)の表面のXRDパターンを示す。9時間窒化材(a)および1時間窒化材(b)の表面層は $\gamma$ -M<sub>o</sub>Nであるのに対し、0.5時間窒化材(c)ではわずかに $\gamma$ 相の回折線が認められるがメインは $\beta$ 相であることがわかる。この結果は、窒化の初期に生成する窒化物は $\beta$ 相であることを示唆している点でも非常に重要な結果である。図26(c)でM<sub>o</sub>の回折線が認められるのは、M<sub>o</sub>窒化物層の厚さが薄いためである。0.5時間窒化材においてクラックの発生が制御される原因は、窒化物層が薄いためであると考えられるが、 $\beta$ 相に発生する{011}双晶によって歪が緩和された可能性もあり、今後の検討課題である。

【0046】表4に9時間窒化材および0.5時間窒化

材の75%沸騰硫酸中での腐食速度と窒化前後の試料厚さを示す、比較のため純M<sub>o</sub>の値もあわせて示す。また図27に未窒化M<sub>o</sub>材(a)、NH<sub>3</sub>ガス中950℃で9時間(b)および0.5時間(c)窒化材の75%硫酸中での腐食速度の比較を図示する。窒化時間を短縮して窒化物層を薄くすることによってクラックの発生を抑えた結果、0.5時間窒化材の腐食速度は9時間窒化材の約3分の1(M<sub>o</sub>の約60分の1)まで低下し、窒化物層の薄層化の著しく効果が認められる。しかしながら、0.5時間窒化材の試料厚さは腐食前後で全く変化がなく、 $\beta$ -M<sub>o</sub>N相も9時間窒化材の $\gamma$ 相同様優れた耐食性を示すと考えられるにもかかわらず、依然として腐食が進行していることがわかる。

【0047】図28に75%沸騰硫酸中で5日間腐食試験を行った0.5時間窒化材の表面の光学顕微鏡写真を示す。腐食前の0.5時間窒化材にはクラックが認められないのに対し(図25(b))、腐食後の試料を注意深く観察すると、矢印で示す様にクラックが発生していることが明らかとなった。M<sub>o</sub>窒化物層がほとんど腐食されないことを考えると、これらのクラックは、光学顕微鏡観察では分からないほど細かいクラックが腐食前から存在し、これが腐食によって広がったとは考えにくい、従って、これらのクラックが腐食試験中に僅かに発生した結果、見掛け上表4に示す速度で腐食が進行したと考えられる。塩化物中でオーステナイト系ステンレス鋼は応力腐食割れを発生することがよく知られている。この発明のM<sub>o</sub>の0.5時間窒化材においても同様な現象が起こった可能性があるが、詳細は今後残留応力測定等を行い明らかにする必要がある。

【0048】ここで、クラックの発生を抑制する目的で、表面M<sub>o</sub>窒化物層をNH<sub>3</sub>ガス中950℃、0.5時間窒化の場合よりも格段に薄くし、飛躍的に耐食性を向上することを目指して、N<sub>2</sub>ガス中800℃での窒化を試みた。その1例としてN<sub>2</sub>ガス中800℃、48時間窒化した材料の表面のXRDパターンを図29に示す。M<sub>o</sub>の強化回折ピークの他に $\beta$ -M<sub>o</sub>Nの回折ピークが明瞭に観察され、ほぼ0.5~1 $\mu$ m程度と推測される極めて薄い $\beta$ -M<sub>o</sub>Nの形成が示唆されている。この窒化材の75%濃硫酸溶液中の腐食試験の結果を図27に示す。この図により、N<sub>2</sub>ガス中800℃窒化材の腐食速度は0.02mm/yであり、NH<sub>3</sub>ガス中950℃、0.5時間窒化材よりも飛躍的に腐食性が向上して、75%硫酸溶液中でも完全耐食性を示すことを見出した。つまり、極めて薄いM<sub>o</sub>窒化物層を材料表面に形成させることによって、沸騰濃硫酸溶液中においても驚異的な高耐食性を有するM<sub>o</sub>系複合材料の作製できることが明示された。

【0049】

【表4】



表4

時 間		9時間		0.5時間		純Mo
区 分		サンプル1	サンプル2	サンプル1	サンプル2	
腐食率(mm/year)		0.4283	0.4054	0.1309	0.1270	~8.0
厚さ(mm)	処理前	1.417	1.423	1.876	1.855	-
	処理後	1.417	1.423	1.875	1.855	-

図30に各種高融点金属の沸騰硝酸中での腐食速度を示す。Ta、Nb、Zrは全濃度で良好な耐食性を示すが、TiおよびWは中間濃度でやや腐食速度が大きくなる傾向を示す。

【0050】図31に純Mo(a)および950℃で、9時間の窒化材を行った試料(b)の常温における硝酸中での腐食速度を示す。純Mo(a)は図30に示す他の高融点金属とは異なり、硝酸に対する不動態化能が小さいため常温においてもかなりの速度で腐食される。硝酸濃度が10%を越えると全く耐食性を示さなくなり、濃度50%付近で極大を示す。純Moが常温で完全耐食性を示すのは硝酸濃度5%以下であった。一方、9時間の窒化を行った試料(b)の場合、傾向は純Moと同様であるが、10%~50%の濃度域における腐食速度(約0.33mm/y~240mm/y)は純Mo(約3mm/10<sup>4</sup>mm/y)よりも一桁以上小さいことがわかる。9時間の窒化材では図22に示すようなクラックが存在しており、クラックの先端部でMoが腐食されることを考慮すると、Mo窒化物層の腐食速度は実際にはもっと小さいと考えられる。然し乍ら、図32に示す9時間の窒化材の50%硝酸中での腐食前後のSEM写真より、Mo窒化物層も全面的に腐食されていることがわかる(写真(b))、従って、硝酸に対するMo窒化物層の耐食性を向上させるためには、他の不動態型金属との合金化が必要であると考えられる。

【0051】次に、塩酸溶液中に対する耐食性を検討した。図33に各種金属の塩酸溶液中での腐食速度の比較を示す。Ta、W、Mo、Zrは、他の金属と比較し、耐食性に優れている。図34に未窒化Mo材とNH<sub>3</sub>ガス中950℃で9時間の窒化材料の35%塩酸溶液中での腐食速度の比較を示す。この窒化材は前述(図23、24、25、26)の如く試料表面にβ-Mo<sub>2</sub>N相が比較的厚く形成している。図34より、未窒化Mo材は腐食速度:0.0059mm/yと優れた耐食性を示しているが、窒化材はこのMo材よりも格段に耐食性が向上していることがわかる。つまり、窒化材の腐食速度は0.0011mm/yと未窒化Mo材の約1/5まで減少し、驚異的な高耐食性を有することが見出された。

【0052】ついで、Mo系材料のアルカリ性溶液での耐食性を検討するために水酸化ナトリウム溶液中の腐食試験を行った。結果の1例を図35に示す。図35は未窒化Mo材とNH<sub>3</sub>ガス中950℃、9時間窒化した材\*50

\*料の20%水酸化ナトリウム溶液中での腐食速度の比較を示したものである。未窒化Mo材も腐食速度0.0020mm/yと完全耐食性を示すが、窒化材料では腐食速度は0.0015mm/yを示し、未窒化Mo材よりも優れた耐食性を示すことがわかった。

【0053】(実験例3)図36に窒化した純Mo(a)およびMo-1.0Ti合金(b)の断面の光学顕微鏡写真を示す。断面を樹脂埋めした後機械的研磨を行い、その後粒径1μmのダイヤモンドスラリーを用いバフ研磨を行った。いずれの試料においても表面に厚さ約80μmの表面窒化物層の生成が認められる。純Mo(図36(a))では表面窒化物層より内部の組織の研磨状態に違いが認められないのに対し、Mo-1.0Ti合金図36(b)では表面窒化物層より内部の組織の研磨状態に明らかな違いが認められる。表面窒化物層と母相との界面から約200μmまでの領域では、それより内部に比べて硬度が高いため研磨速度が遅く凹凸の少ない平坦な組織となっている。この領域は固溶Tiが優先的に窒化され微細なTi窒化物粒子が分散析出したと考えられる内部窒化物層である。なお、Mo-1.0Ti合金をNH<sub>3</sub>ガスで窒化した場合でも、同様に表面窒化物層にクラックの発生が認められた。図37に窒化した純Mo(a)とMo-0.5Ti(b)およびMo-1.0Ti(c)合金の断面の硬さ分布を示す。表面からの深さが約80μmまでの高硬度領域(Hv~1700)は図30に示したMo<sub>2</sub>N表面窒化物層に対応する。Mo-Ti合金を窒化した場合((b)、(c))、表面窒化物層のすぐ内側に、純Moの場合には見られない硬さの高い内部窒化層が形成される。この領域の硬さは、表面窒化物層直下ではHvが800~980の高い値を示し、内部に向かって徐々に減少する。内部窒化層内での硬さの最大値はMo-0.5Ti合金でHv~800、Mo-1.0Ti合金でHv~980であり、Ti量に依存する。この内部窒化層内での高い硬度は微細なTi窒化物粒子の分散強化によるものと推測される。

【0054】粒子分散によるMo合金の強化については、メカニカルアロイング(MA)法によってTiC粒子を分散した研究が知られている。この合金での最高硬さはHv~500を示すが、この値にはTiC粒子(1wt%)による強化に加えて、MAによる加工硬化を含んでいる。これに対し、この発明での内部窒化層での強



化は加工硬化を含まず、純粋にTi窒化物粒子の分散強化によるものであり、僅かなTi窒化物量で著しい強化を示す点が大きな特徴である。

【0055】図38に窒化したMo-0.5Ti (a) およびMo-1.0Ti (b) 合金の内部窒化層内において硬さが最大となる深さ (Mo-0.5Tiでは約80 $\mu$ m、Mo-1.0Tiでは約130 $\mu$ m) での透過電子顕微鏡写真を示す。電子線の入射方向はいずれの場合も母相Moの[001]に平行である。歪場 (黒色の部分に対応) を持った粒子 (歪場の中心の白い細長い部分) が多数分散析出している様子が明瞭に観察される。電子線回折の結果で母相の<100>方向に伸びた粒子に対して垂直な方向にストリークが認められたことから、これらのTi窒化物粒子は母相Moの{100}面上に板状粒子として析出していることが分かった。そのサイズは幅約2~4nm、厚さ約0.45nmの極めて微細で超薄板状の粒子であり、この粒子がTi窒化物 (TiN) であると考えられる。ここで析出物の厚さ約0.45nmは、TiNの1ユニットセルの大きさ (a<sub>TiN</sub>=0.424nm) であり、この様な超薄板状の粒子の析出分散は従来他の金属材料でもほとんど報告例がない。また、Mo-0.5Ti合金 (a) に比べTi量の多いMo-1.0Ti合金 (b) の方が析出粒子の数が多く、これらの結果より、内部窒化物層における硬化は歪場を有した超微細Ti窒化物の分散析出が原因であると判断される。

【0056】図39に内部窒化層内に分散した析出物のHR-TEM像 (a) およびその逆フーリエ変換 (IFFT) 像 (b) を示す。試料面は図32と同様に(001)面であり、母相の(110)面および(1-10)面の格子縞が見えている。図39(a)中↑で示した粒子を拡大して逆フーリエ変換を行った像(b)では、析出物の周囲にかなりの格子歪が認められた。然し乍ら、これらの析出物は母相と格子がつながっており、完全に整合性を保っている。また、母相と析出物の格子のミスフィットによる転位は認められない。溶質元素がTiであることから析出物はfcc構造のTiNであると考えられる。このTiN粒子が母相Mo (bcc) の{100}面上に析出する場合、それぞれの格子定数はa<sub>Mo</sub>=0.314[nm]、a<sub>TiN</sub>=0.424[nm] であることから、最もミスフィットが少なくなる方位関係は図40に示す様な次式の関係である。

【0057】

$$\begin{matrix} \text{【数4】} \\ (100)_{\text{Mo}} // (100)_{\text{TiN}} \end{matrix} \quad \cdots \cdots (4)$$

【0058】

$$\begin{matrix} \text{【数5】} \\ [100]_{\text{Mo}} // [100]_{\text{TiN}} \end{matrix} \quad \cdots \cdots (5)$$

この関係は $\gamma$ -Fe系合金 (bcc) での析出物の場合によく見られるバックナーナッティング (Backer-Nutting) の関係と同様の関係である。また、この方位関係はMo-Ti合金を純窒素中で1300℃で内部窒化を行った結果とも一致している。

【0059】TiNが母相と完全に整合性を保ちながら析出する場合、その直径Dおよび厚さtの最大サイズは、ミスフィット転位の間隔 $\delta D$ と $\delta t$ に等しくなる次式(6)、(7)と考えられる。

【0060】

$$\begin{matrix} \text{【数6】} \\ \delta D = d^2_{(200)\text{TiN}} / \varepsilon_1 \end{matrix} \quad \cdots \cdots (6)$$

【0061】

$$\begin{matrix} \text{【数7】} \\ \delta t = d^2_{(200)\text{TiN}} / \varepsilon_2 \end{matrix} \quad \cdots \cdots (7)$$

ここで $\varepsilon_1 = |d(220)_{\text{Mo}} - d(200)_{\text{TiN}}|$ 、 $\varepsilon_2 = |d(200)_{\text{Mo}} - d(200)_{\text{TiN}}|$  である。従って、上式に $d(200)_{\text{Mo}} = 0.15\text{nm}$ 、 $d(220)_{\text{Mo}} = 0.222\text{nm}$ 、 $d(200)_{\text{TiN}} = 0.212\text{nm}$ を代入して計算を行うと、整合性を保ちながら析出しうるTiNのサイズは

【0062】

$$\begin{matrix} \text{【数8】} \\ \text{直径 } D \sim 4.5 \text{ [nm]} \end{matrix} \quad \cdots \cdots (8)$$

【0063】

$$\begin{matrix} \text{【数9】} \\ \text{厚さ } t \sim 0.45 \text{ [nm]} \end{matrix} \quad \cdots \cdots (9)$$

と見積もることができる。この発明で見られる析出サイズは前述のように幅約2~4nm、厚さ0.45nmであり、この観測値は式(6、7)の計算値とほぼ一致している。従って、1100℃で窒化した場合の内部窒化層内では、厚さ1ユニット分 (0.424nm) のTiNが整合性を保って析出していると考えられる。

【0064】窒化したMo-1.0Ti合金において内部窒化層内の種々の深さでの析出物の微細分布をTEMにより直接観察した。電子線の入射方向は何れの場合も図38同様母相Mo[001]に平行である。図41(a)、(b)、(c)はMo-1.0Ti合金の試料表面からの深さdがそれぞれd=130 $\mu$ m、最大値 (~980) の位置、中間的な値 (~700) まで減少した位置、そして母相の値に近い値 (~310) まで減少した位置に対応する。これらの写真より、試料の内部の位置ほど、つまり硬さが低下するに従いTiN析出物粒子の密度が減少することが明らかとなった。また、その析出物粒子のサイズはほとんど変化しなことも分かった。従って、硬さの低い領域図41(b)、(c)では

17

固溶Tiがまだかなり存在すると思われる。

【0065】図41のTEM観察の写真から測定したTiN析出物粒子の分布密度の平方根(N)と硬さの上昇量( $\Delta H_v$ )との関係を図42に示す。ここで $\Delta H_v$ は各深さでの硬さHv母相Moの硬さ(Hv)

matrixの差である。つまり、

【0066】

【数10】

$$\Delta H_v = H_v - H_{v_{\text{matrix}}} \quad \cdots \cdots (10)$$

これより $\Delta H_v$ はNの平方根に比例していることがわかる。すなわち、

【0067】

【数11】

$$\Delta H_v \propto N^{1/2} \quad \cdots \cdots (11)$$

ここで析出物の形状を第一次近似として立方体で近似すると、その体積分率(f)は母相の体積(V)、粒子大きさ(r)およびその中に含まれる粒子の個数(n)を用いて次のような式で表わすことができる。

【0068】

【数12】

$$f = n r^3 / V = r^3 N \quad \cdots \cdots (12)$$

図41のTEM観察での内部窒化層内で析出物のサイズに変化が認められなかった結果を考慮すると、上式において析出物の大きさrは一定であると考えることができる。この場合fとNの間に次のような関係を得る。

【0069】

【数13】

$$f \propto N \quad \cdots \cdots (13)$$

式(13)と式(11)より、 $\Delta H_v$ がTiN析出物粒子の体積分率fの平方根に比例することがわかる。すなわち、

【0070】

【数14】

$$\Delta H_v \propto f^{1/2} \quad \cdots \cdots (14)$$

以上の検討より、内部窒化層内での $\Delta H_v$ の深さ方向の減少は式(14)に示すように、TiN粒子の体積分率の深さ方向での減少によって理解できることが明らかとなった。

【0071】窒化によって第2相が析出する場合の強化の機構について大きく分けると2種類の機構が考えられる。即ち、析出物が小さく、転位が析出物を通過することが可能な、転位による析出物のせん断機構と、析出物が大きく、転位が析出物を迂回する時に析出物の周囲に残す転位ループが次の転位の運動の抵抗力となるオロワ

18

ン機構の2種類である。整合歪みを持った微細な析出粒子の転位によるせん断機構の場合、実験的に $\Delta H_v$ は析出物の体積分率の平方根に比例することが知られている。この発明における析出物は母相と整合性を保った非常に小さく且つ薄い粒子であり、転位の通過が十分可能であると考えられることと、式(14)の $\Delta H_v$ と $f^{1/2}$ との間の比例関係を考慮すると、1100℃での窒化による内部窒化層の強化の機構は転位による析出物のせん断機構であると判断される。

10 【0072】前記で説明したように、Mo-Ti合金をNH<sub>3</sub>ガスを用いて窒化すると、表面Mo窒化物層より内部に、微細TiN粒子の分散析出によると推測される相硬さの高い内部窒化層が形成される。内部窒化層内での硬さは表面窒化物相直下で最大値を示し、内部に向うにしたが、徐々に減少する。内部窒化層の硬さの最大値は、Mo-0.5Ti合金でHv=800、Mo-1.0Ti合金でHv=980、であり、Ti量の多い方が硬くなっている。

【0073】

20 【実施例】粉末冶金で作成したMo-0.5wt%Ti合金の材料を圧延し、切断した角棒状試料(2mm×1mm×25mm)を1atmのNH<sub>3</sub>ガス気流中で950℃で0.5時間窒化した所、厚さ7μmのβ-Mo<sub>2</sub>N層を得た。この加工品を耐食試験として希硫酸に1週間浸漬した後取出して観察したが、腐食は見当らなかった。この場合の硬度はHv=800であった。尚純Moの硬度はHv=200である。

【0074】

【発明の効果】この発明はMo又はMo系合金を700℃~1150℃の雰囲気内で0.2時間~100時間処理し、母材表面にMo<sub>2</sub>N層0.5μm~10μm設けたので、耐食性を飛躍的に向上させると共に、硬度を著しく向上し、耐食性能においてTaと比匹し、Taより機械強度が大きく、Taより軽量で価格も低廉であるなどの諸効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】純Moと、Mo-0.5Ti合金を1100℃で16時間窒化した試料の表面のXRDパターンを示す図。

40 【図2】Mo-Ti合金を(a)600℃~(f)1100℃で、16時間N<sub>2</sub>ガス窒化処理した試料表面におけるXRDパターンを示す図。

【図3】(a)Mo-0.5Ti合金を1100℃で4時間窒化処理した断面の金属組織の光学顕微鏡写真。(b)同じく16時間窒化処理した断面の金属組織の光学顕微鏡写真。

【図4】Mo-0.5Ti合金の表面窒化物層の厚さと、窒化時間との関係を示すグラフ。

【図5】Mo-0.5Tiの窒化処理に際し、試料の厚さが変化しない状態を示すグラフ。

【図6】純Mo (a) と、Mo-0.5Ti (b) との試料を1100℃で16時間窒化処理した時の表面と内部の硬さ分布を示すグラフ。

【図7】純Mo、 $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N 及び  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N の試料を1100℃で16時間窒化処理した時の深さd=0 (a) ~ d=80 (f) における結晶構造を示すグラフ。

【図8】X線回折から求めたMo窒化物の格子常数の深さに伴う変化を示すグラフ。

【図9】16時間窒化した純Mo についてのX線回折の結果から求めたMo窒化物の軸比(c/a)を示すグラフ。

【図10】(a)  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N の結晶構造の模式図。  
(b)  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N の結晶構造の模式図。

【図11】Mo-0.5Ti 合金の16時間窒化した試料の表面窒化物層内部(深さ60 $\mu$ m)に生成する $\beta$ 相の金属表面の透過電子顕微鏡写真。

【図12】Moを1100℃で16時間窒化した際の電子線回折を行った $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N の金属表面の透過電子顕微鏡写真。

【図13】(a) 図12の試料の[100]入射の解析図。  
(b) 図12の試料の[211]入射の解析図。

【図14】 $\beta$ 相の積層の仕方が2種類あることを示す図。

【図15】(a) 原子配列を模式的に表わした図。  
(b) 原子配列が鏡面対称であることを示す図。

【図16】倍率55万倍で撮影した $\beta$ 相の金属組織の高分解能電子顕微鏡写真。

【図17】図16を引伸ばした逆フーリエ変換像で、金属組織の高分解能電子顕微鏡写真。

【図18】(a) 図16の写真を引き伸ばした像の逆フーリエ変換像で、金属組織の高分解能電子顕微鏡写真。  
(b) 図15の(b)と同一図。

【図19】腐食試験器具の概念図。

【図20】各種金属の腐食度を示す図。

【図21】Mo-0.5Ti 合金をNH<sub>3</sub> ガス内で950℃で9時間窒化処理した際の沸騰硫酸中における腐食試験前後の表面の金属組織のSEM写真であって、  
(a) は硫酸濃度40%、(b) は60%、(c) は75%である。

【図22】950℃、9時間窒化した試料の沸騰硫酸中における腐食速度を示すグラフ。

【図23】(a) 10mm角試料で950℃、9時間窒化した試料の腐食前の試料表面の金属組織の光学顕微鏡写真。

(b) 窒化前に再結晶を行った短冊状試料表面の金属組織の光学顕微鏡写真。

【図24】Mo-0.5Ti 合金をNH<sub>3</sub> ガス中で950℃で9時間窒化処理した試料の腐食前(a)と75%

濃硫酸中で8日腐食試験を行った後(b)の金属組織の光学顕微鏡写真。

【図25】(a) 再結晶材を950℃で1時間窒化した試料の表面の金属組織の光学顕微鏡写真。

(b) 再結晶材を950℃で30分間窒化した試料の表面の金属組織の光学顕微鏡写真。

【図26】(a) 9時間窒化材。

(b) 1時間窒化材。

(c) 30分間窒化材。上記の表面のXRDパターンを示すグラフ。

【図27】純Moの窒化、未窒化における腐食速度を示すグラフ。

【図28】75%沸騰硫酸中で5日間腐食試験を行った、30分間窒化材の試料表面の金属組織の光学顕微鏡写真。

【図29】純Moを800℃で48時間N<sub>2</sub> ガス中で窒化処理した試料表面におけるXRDパターンを示す図。

【図30】各種高融点金属の沸騰硝酸中での腐食速度を示すグラフ。

【図31】純Mo (a) と、9時間窒化処理を行ったMo<sub>2</sub>N (b) との硝酸に対する腐食試験グラフ。

【図32】Mo<sub>2</sub>N (9時間窒化物) の50%硝酸中における腐食前(a)と、腐食前(b)の金属表面のSEM写真。

【図33】75%沸騰硫酸中での腐食速度を示すグラフ。

【図34】35%沸騰硫酸中での腐食速度を示すグラフ。

【図35】20%水酸化ナトリウム中での腐食速度を示すグラフ。

【図36】純Mo (a) と、Mo-0.5Ti 合金 (b) の金属組織の光学顕微鏡写真。

【図37】窒化した純Mo (a)、Mo-0.5Ti 合金 (b)、Mo-1.0Ti 合金 (c) の硬さ分布を示す図。

【図38】窒化した純Mo-0.5Ti 合金 (a) と、Mo-1.0Ti 合金 (b) の硬さが最大となる深さでの金属組織の透過電子顕微鏡写真。

【図39】窒化層内に分散した析出物のHR-TEM像 (a) 及び逆フーリエ変換(IFFT) 像 (b) を示す金属組織の透過電子顕微鏡写真。

【図40】TiN粒子が母相Mo面上に析出する場合の格子定数から、最もミスフィットが少なくなる方位関係を示す図。

【図41】Mo-1.0Ti 合金の試料表面からの深さdがそれぞれd=130 $\mu$ m (a)、d=225 $\mu$ m (b)、d=300 $\mu$ m (c) におけるTEM観察の金属組織の写真。

【図42】図41の写真から測定したTiN析出物粒子の分布密度Nと硬さの上昇量( $\Delta H_v$ )との関係を示す

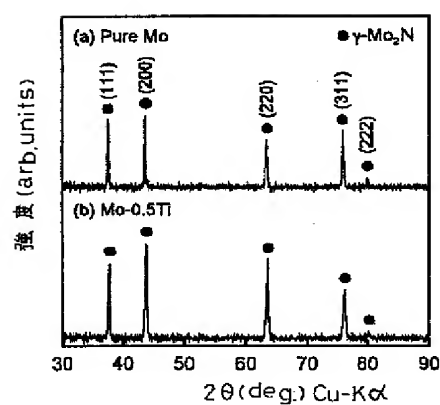
グラフ。

\* \* 【表5】

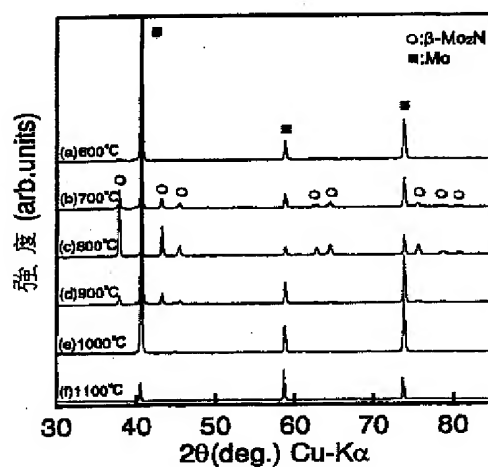
表5

サンプル	TiCのTi の目録含有量 (%)	残余Tiの 含有量 (%)	酸素含有量 (ppm)	炭素含有量 (ppm)	溶液中のTi の含有量 (%)
純Mo	0	-	24	<10	-
Mo-0.5Ti	0.5	0.55	220	<10	0.52
Mo-1.0Ti	1.0	1.10	107	<10	1.09

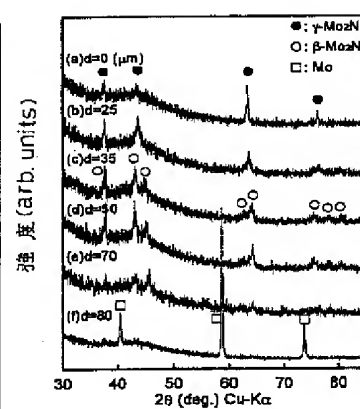
【図1】



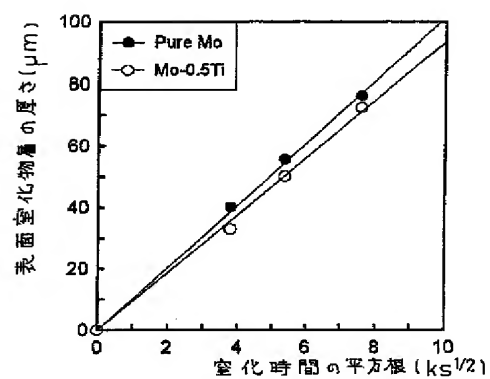
【図2】



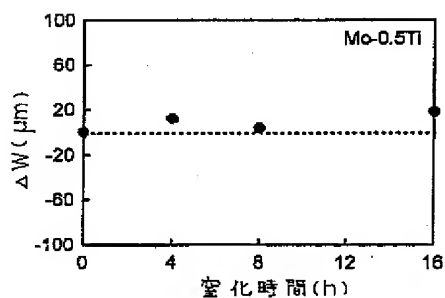
【図7】



【図4】

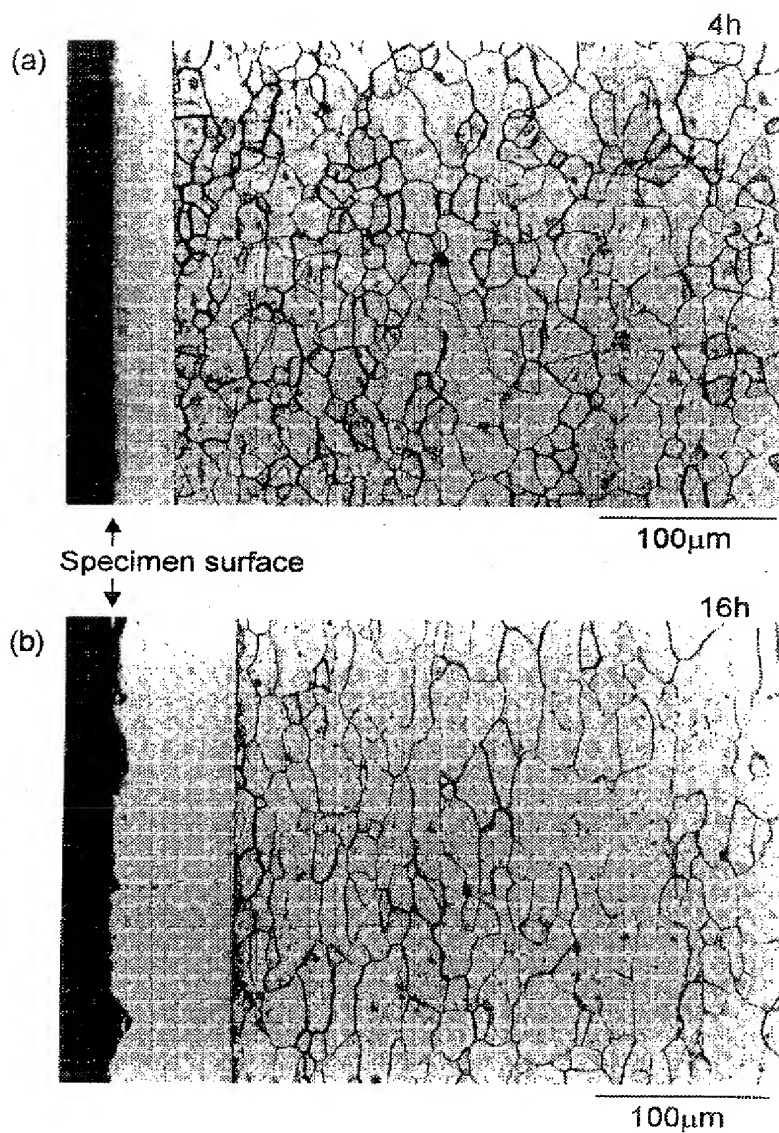


【図5】



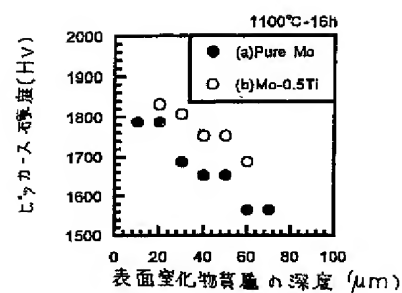
【図3】

図面代用写真

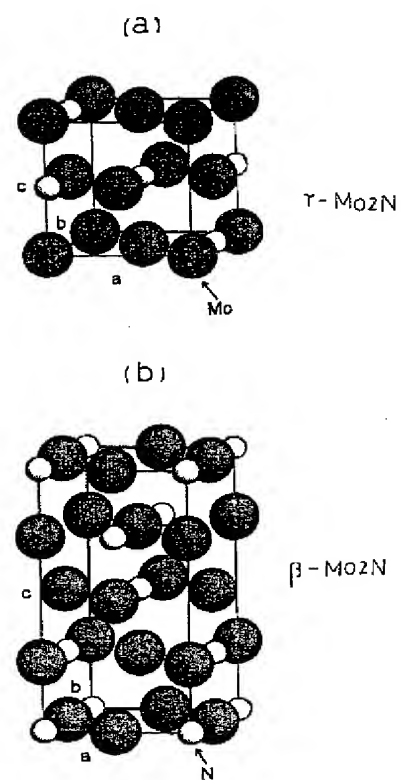


Specimen surface : 試料表面

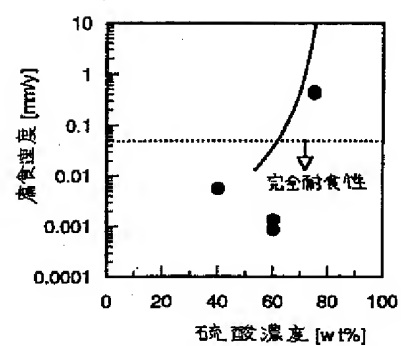
【図6】



【図10】



【図22】





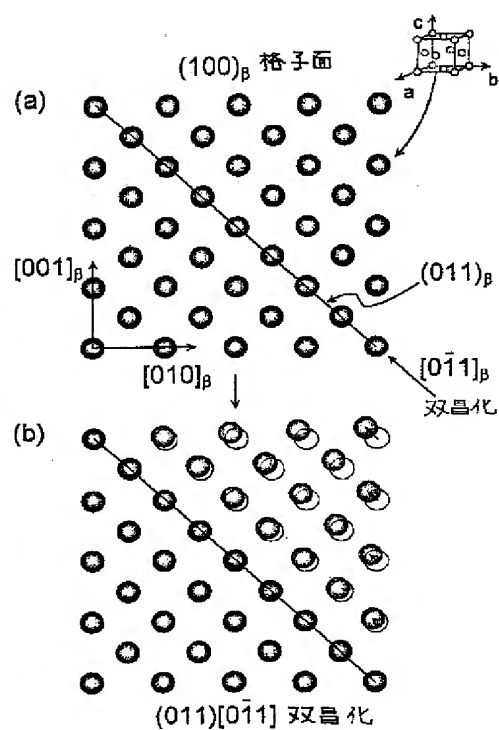
【図11】

図面代用写真

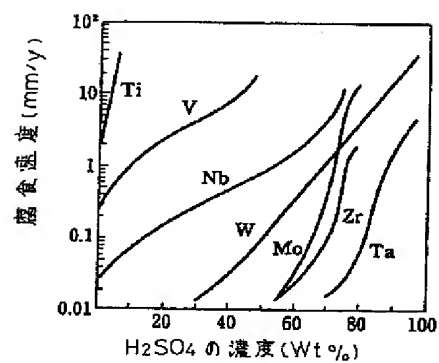


0.2μm

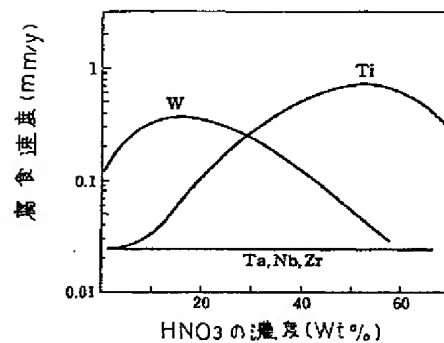
【図15】



【図20】

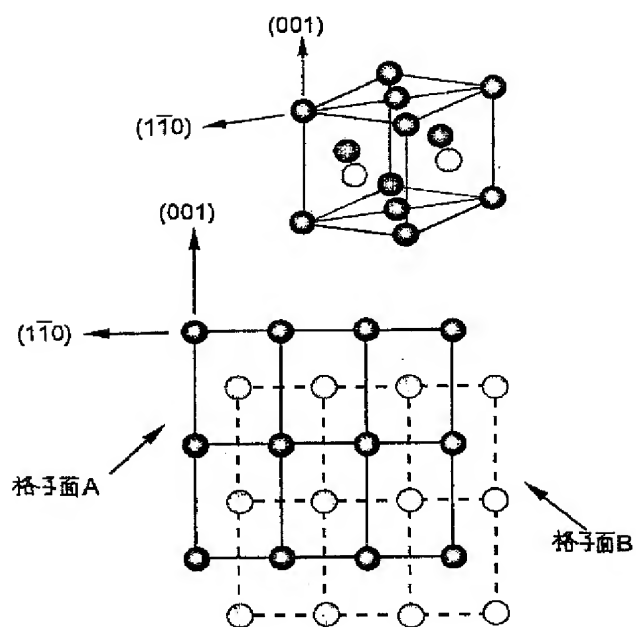


【図30】

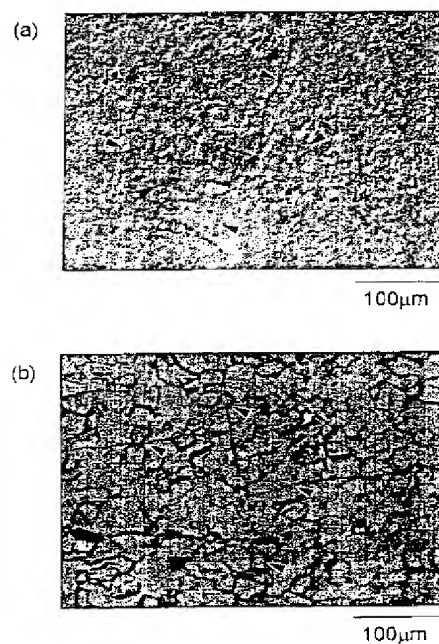




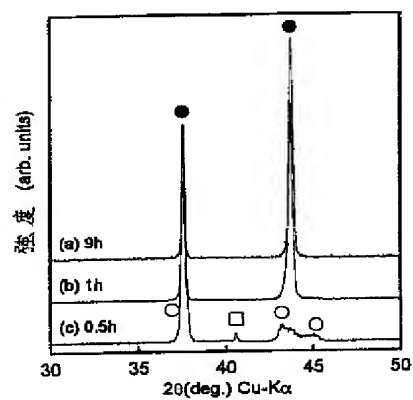
【図14】



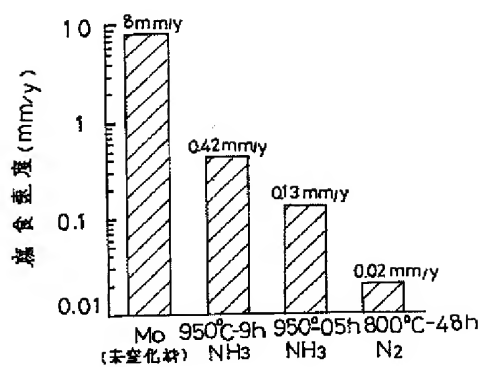
【図23】



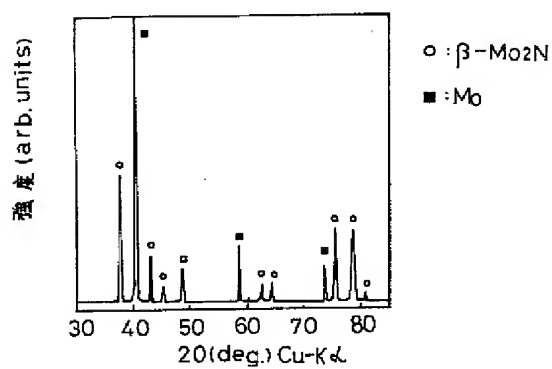
【図26】



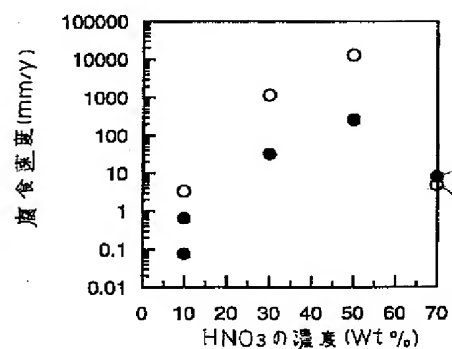
【図27】



【図29】

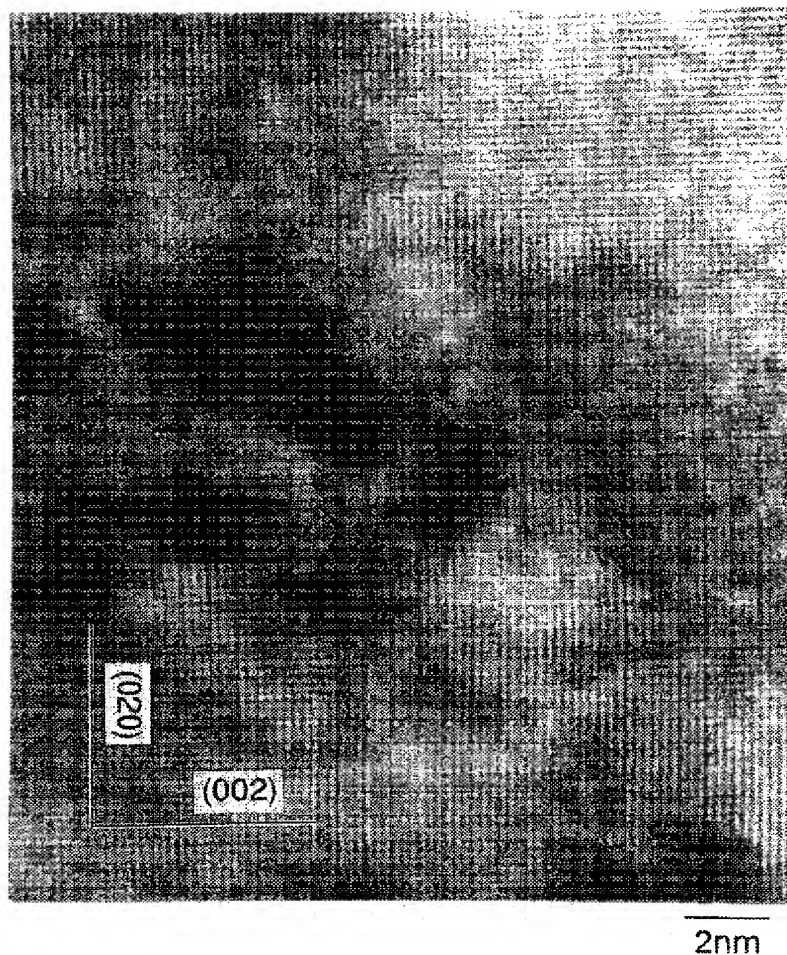


【図31】

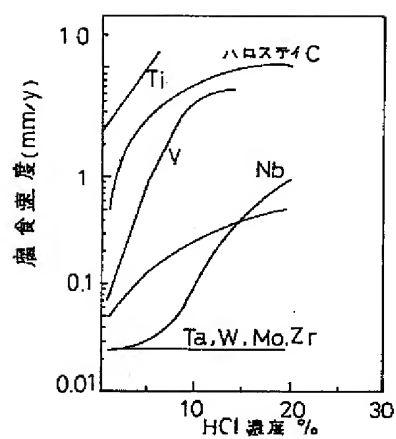


【図16】

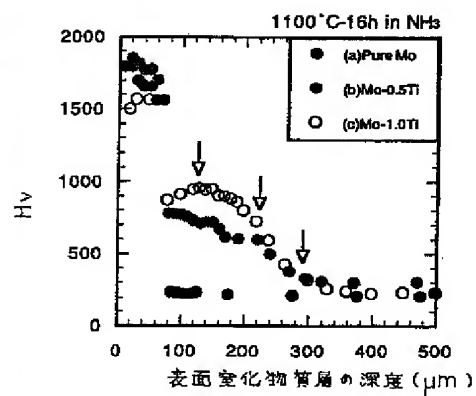
図面代用写真



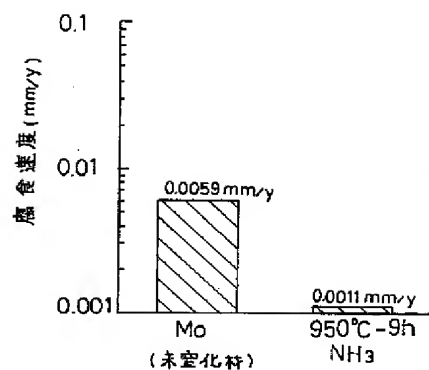
【図33】



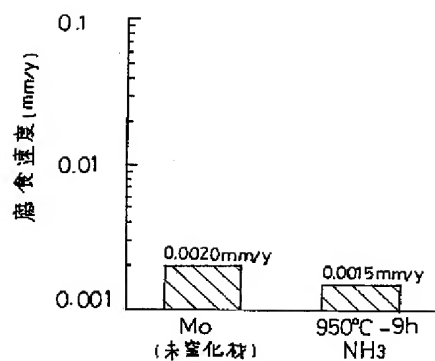
【図37】



【図34】

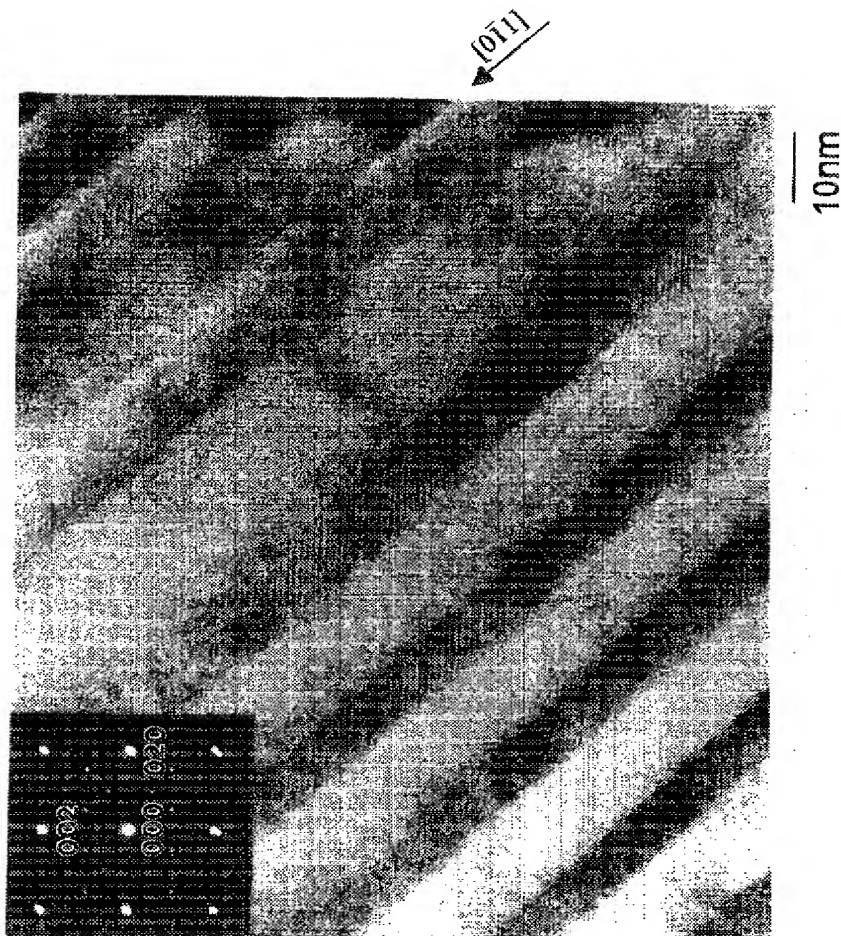


【図35】

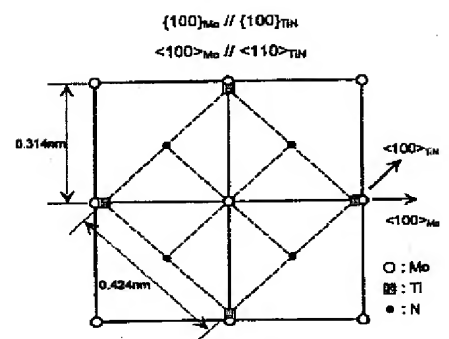


【図17】

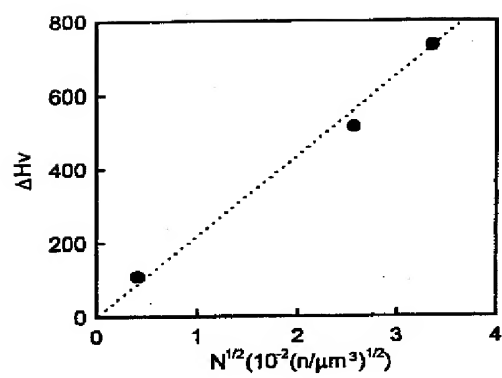
図面代用写真



【図40】

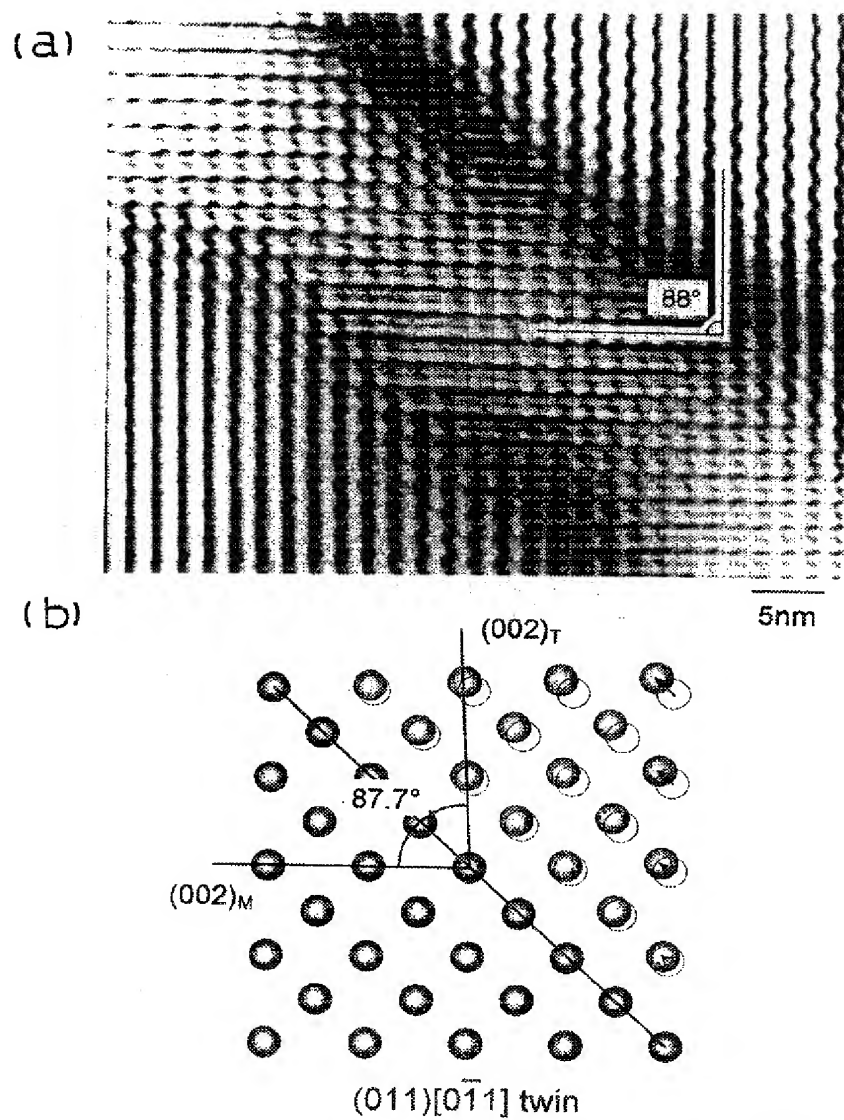


【図42】



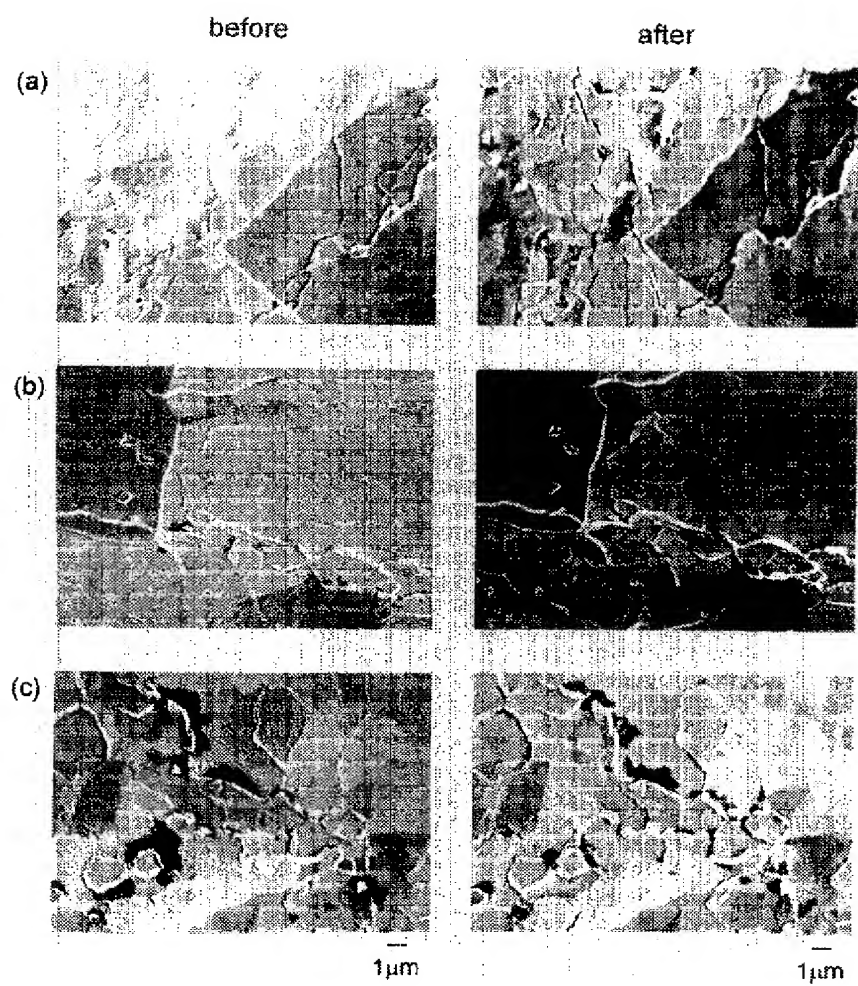
【図18】

図面代用写真



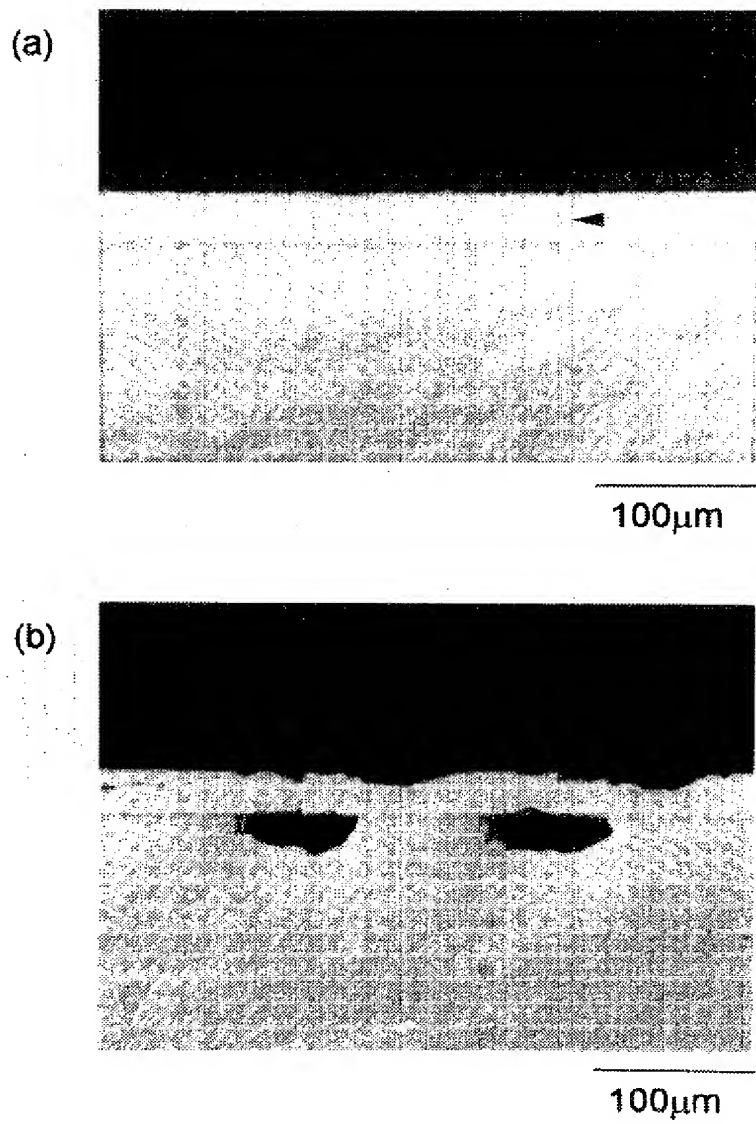
【図21】

図面代用写真



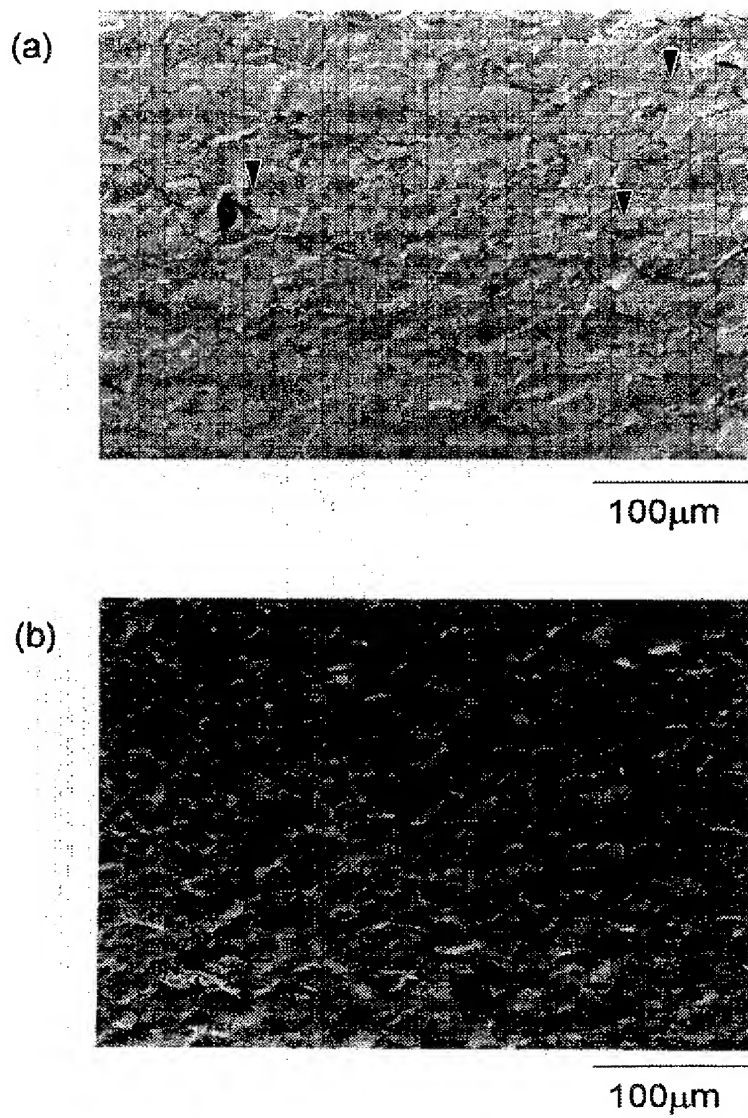
【図24】

図面代用写真



【図25】

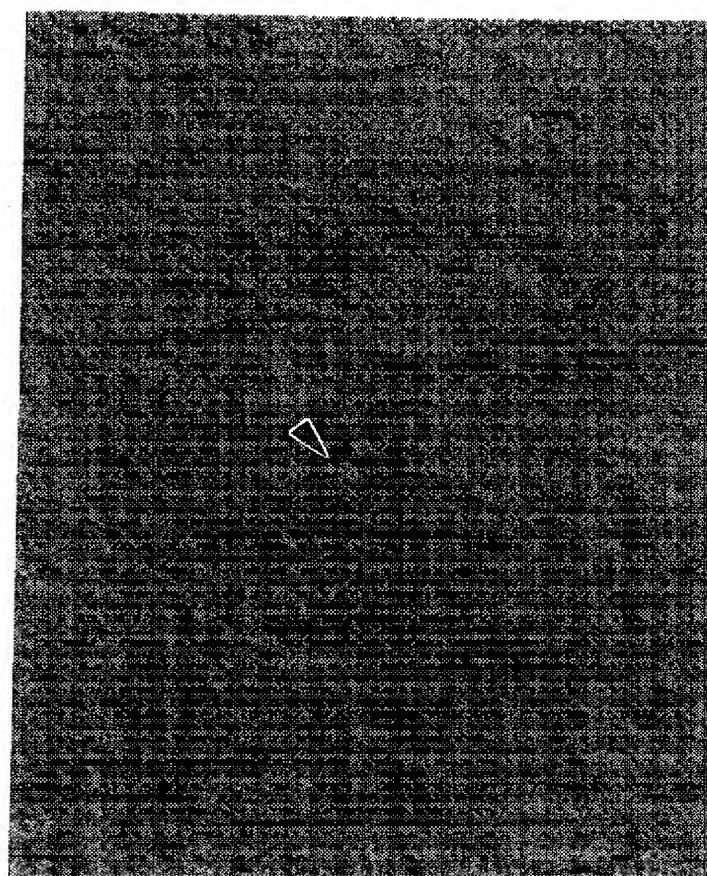
図面代用写真





【図28】

図面代用写真



100μm

【図32】

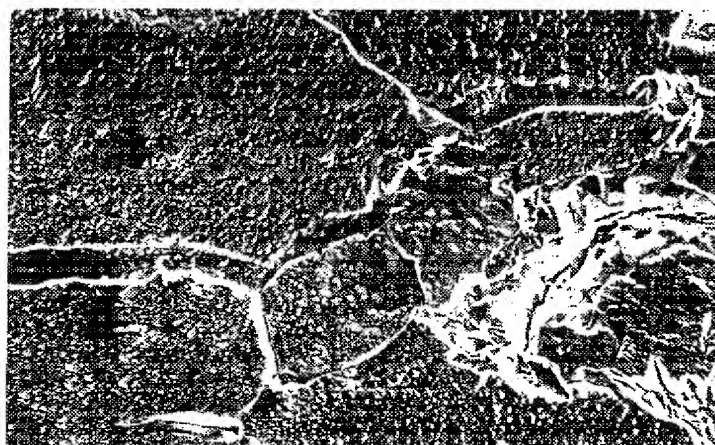
図面代用写真

(a)



100μm

(b)

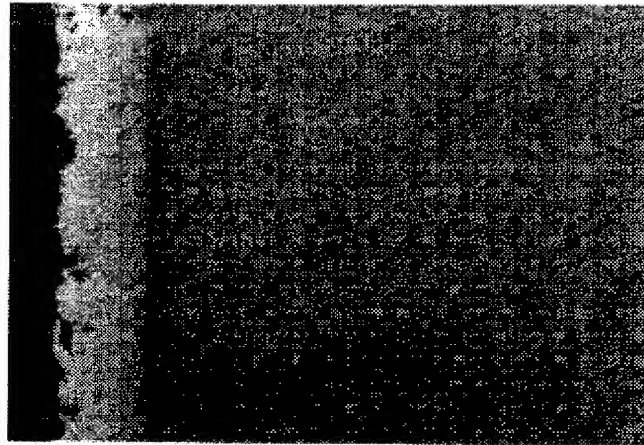


100μm

【図36】

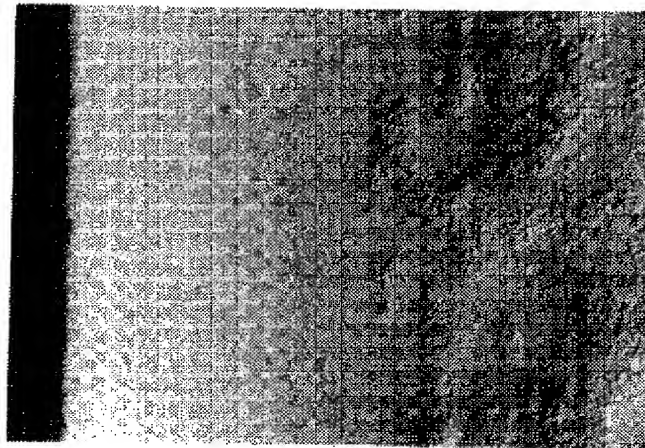
図面代用写真

(a)



100μm

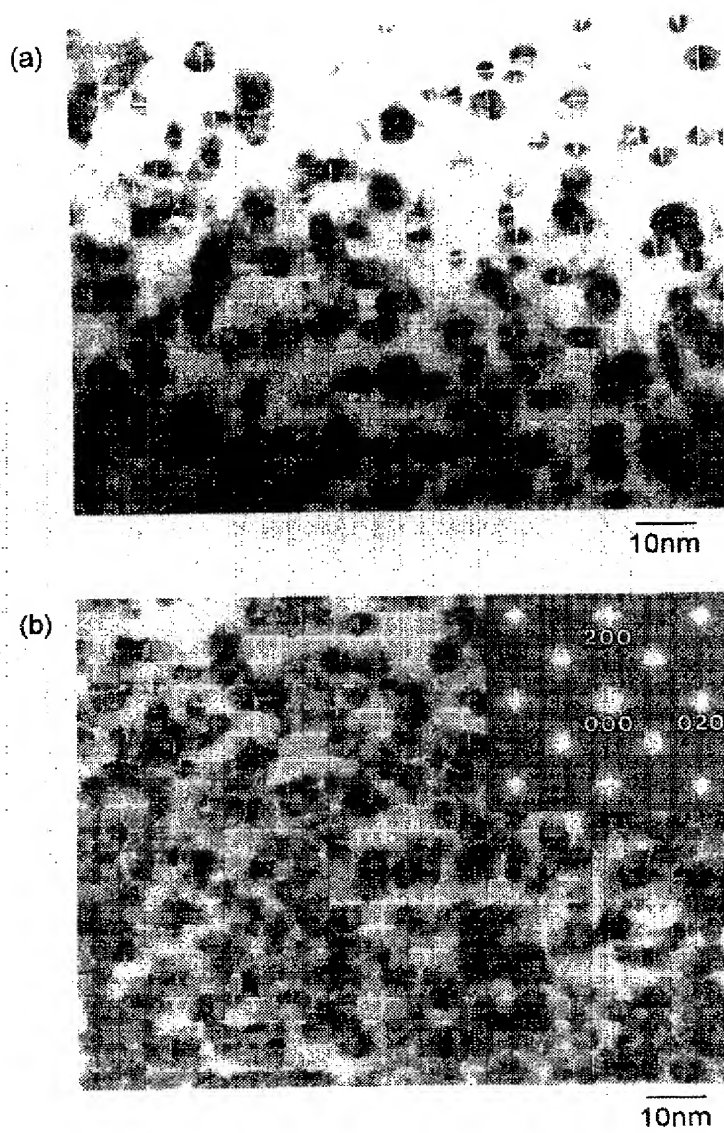
(b)



100μm

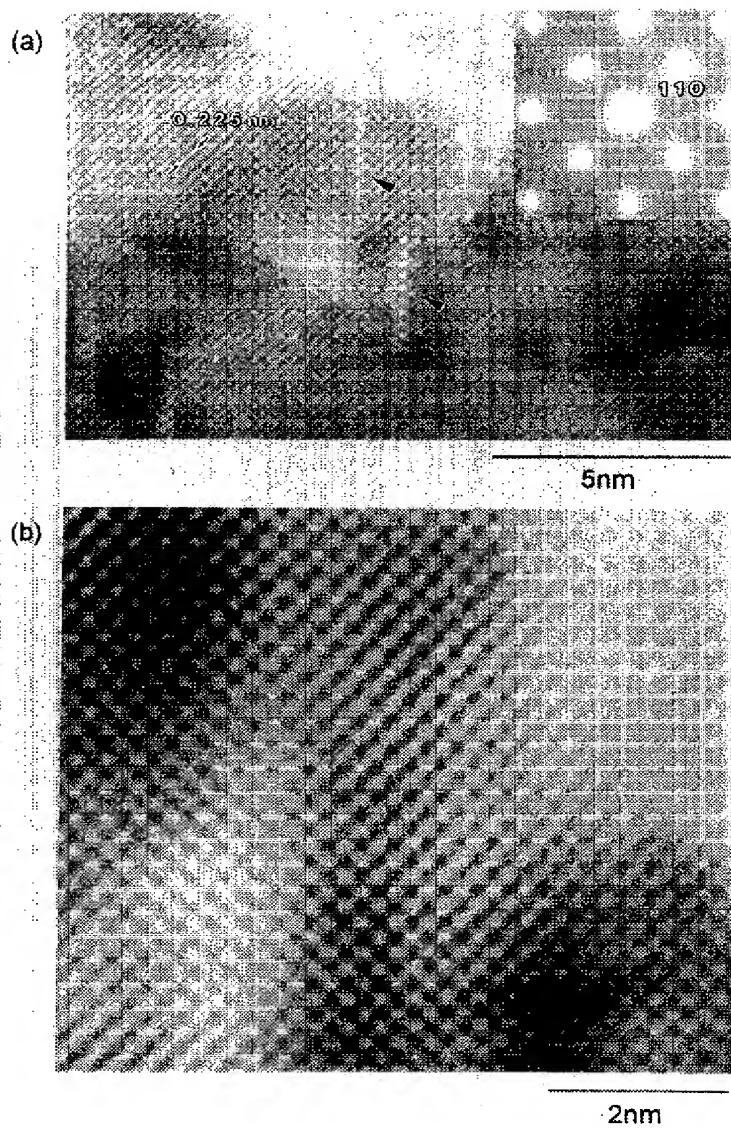
【図38】

図面代用写真



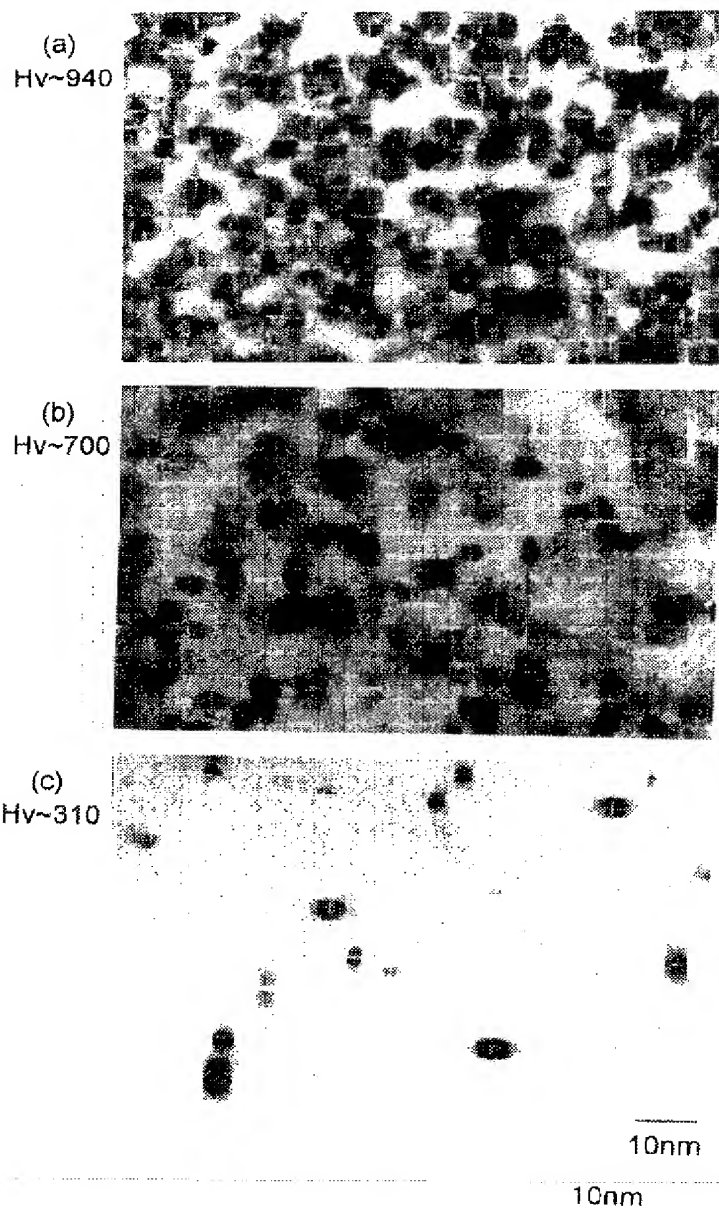
【図39】

図面代用写真



【図41】

図面代用写真



**PAT-NO:** JP411286770A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 11286770 A  
**TITLE:** HIGH CORROSION RESISTANCE  
MOLYBDENUM-BASED COMPOSITE  
MATERIAL AND ITS PRODUCTION  
**PUBN-DATE:** October 19, 1999

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TAKADA, JUN	N/A
NAGAE, MASAHIRO	N/A
HIRAOKA, YUTAKA	N/A
KUWABARA, HIDEYUKI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
YOSHIOKA TAKASHI	N/A

**APPL-NO:** JP10105887  
**APPL-DATE:** April 1, 1998

**INT-CL (IPC):** C23C008/24

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart a corrosion performance equal to that of Ta to a material and to obtain a mechanical strength and hardness more excellent than those of Ta by subjecting Mo and an



Mo-based alloy to nitriding treatment.

SOLUTION: This high corrosion resistance Mo-based composite material is characterized by providing the surface of an Mo alloy with an Mo

COPYRIGHT: (C)1999,JPO